

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-208548

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	A	8305-2H		
B 4 1 J 2/21				
2/01				
		8306-2C	B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 A
		8306-2C		1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 1(全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平4-278032	(71)出願人	590000400 ヒューレット・パッカード・カンパニー アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル ト ハノーバー・ストリート 3000
(22)出願日	平成4年(1992)9月22日	(72)発明者	ジェイムズ ビー シールズ アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス エ ヌ ダブリュー グラント ブレイス 3009
(31)優先権主張番号	7 6 4 0 1 4	(72)発明者	レイモンド ジェイ アダミック アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス エ ヌ ダブリュー アンテロープ ブレイス 810
(32)優先日	1991年9月23日	(74)代理人	弁理士 長谷川 次男
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 ブリードの軽減方法

(57)【要約】

【目的】 インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷におけるカラーブリードを軽減する方法であって、多色あるいは黒色インクを使用して印刷する際の各色間のブリードを軽減する方法を提供する。

【構成】 インクジェットペンから印刷媒体に少なくとも2つの異なる色を印刷する際に、pH感応染料を含む第1のインクを印刷し、前記第1のインクの前記染料を印刷媒体に析出させるpHに近いpHを有する第2のインクを印刷して、第1、第2インクのカラーブリードを軽減する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェットペンから印刷媒体に少なくとも2つの異なる色を印刷する際に、  
pH感応染料を含む第1のインクを印刷し、  
前記第1のインクの前記染料を印刷媒体に析出させるpHに近いpHを有する第2のインクを印刷する、ことを特徴とするブリードの軽減方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷におけるカラーブリード（color bleed）の軽減方法であって、これらの印刷で使用されるインク、詳しくはカラーブリードが実質的に軽減されるか解消される多色および黒色インク組成物を使用してカラーブリードを軽減する方法に関する。

## 【0002】

【技術背景】熱インクジェットプリンタは、低コスト、高品質で、コンピュータとともに通常使用される他の種類のプリンタと対比して、比較的騒音のないオプションを提供する。このようなプリンタは、プレナム（plenum）から導入されるインクの出口を備えたチャンバー内に、抵抗要素が設けられている。プレナムは、インクを貯蔵するためのインク溜めに連結されている。複数の抵抗要素は、印刷ヘッドに、プリミティブ（primitive）と呼ばれる特定のパターン状に配列される。各抵抗要素は、ノズルプレートのノズルと連結されており、ノズルからインクが印刷媒体に向かって噴射される。印刷ヘッドとインク溜めによりなる集成装置全体は、インクジェットペンを有する。

【0003】操作の際には、各抵抗要素は、導電トレースを介してマイクロプロセッサに接続され、マイクロプロセッサにおいて、電流を運ぶ信号が少なくとも一つの選択された素子を加熱する。加熱は、チャンバー内にインクの泡を発生させ、この泡がノズルから印刷媒体に向かって噴射される。このようにして、所定のプリミティブに、特定の順序で、複数の抵抗要素を瞬間加熱すると、文字数字の活字を形成し、領域を充填し、印刷媒体に他の印刷能力を付与する。

【0004】インクジェット印刷用と記載されている多くのインクは、通常、非熱インクジェット印刷と関連づけられる。このような非熱インクジェット印刷の一つの実例は、圧電素子を使用して、インクの小滴を媒体に噴射する圧電式インクジェット印刷である。このような非熱用途に好適に使用されるインクは、インク組成物に対する加熱の影響のために、熱インクジェット印刷には使用できないことが少なくない。

【0005】多くの熱インクジェットインクは、ボンド紙、コピー用紙、その他の媒体に、様々な色で印刷されると、ブリードを生ずる可能性がある。ここで使用され

ている“ブリード”という用語は、以下のように定義される。すなわち、二つの異なる色のインクが隣接して印刷されるとき、二つの色の間の境界が鮮明で、一つの色が他の色の中に侵入しないことが望ましい。一つの色が他の色の中に侵入すると、二つの色の間の境界がぎざぎざになり、このことがブリードである。

【0006】このことは、紙の繊維に伴う単一の色のインクという文脈で“ブリード”を定義することが多い従来技術における用語の使用と矛盾する。

【0007】ブリードに対する従来の解決策は、大部分は、加熱板、その他の熱源および／または特殊な紙の使用を含んできた。加熱板は、プリンタのコストを増大させる。特殊紙は、ユーザーに、普通紙よりもコストの高い共通の紙を使用するように制約する。

【0008】インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷に使用するためのインク組成物には、普通紙に印刷されたときに加熱板を使用しないでブリードを示さず、しかも比較的耐用寿命が長く、この種のインクの他の望ましい特性を保持する必要性が依然として残されている。

## 【0009】

【発明の目的】本発明は、上記の必要性を備えたインク組成物を使用して、インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷におけるカラーブリードを軽減する方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【発明の概要】本発明によれば、特定の明確に規定されたpH条件の下で不溶化する特定の種類の染料が使用される。印刷物上で染料を不溶性にすることによって、染料の移動が抑制されて異なる色の間のブリードの軽減が助長される。染料を不溶性にすることは、溶液から析出させることによって実現され、この析出は、染料を適切なpHを有するもう一つの染料に接触させることによって行われる。

【0011】ある種の染料が、特定の明確に規定されたpH条件の下で不溶化することは知られている。このような染料の実例は、アゾ染料、キサンテン染料、銅フタロシアニン染料などのカルボキシル化染料である。pHによって異なる溶解度を示す他の染料も、本発明の実施において有用である。

【0012】どのような特定の理論にも同意しないで出願人は、染料を印刷物上で不溶化して染料の移動を抑制し、このことによって異なる色の間のブリードの軽減が助長されるものとする。溶液から染料を析出させるのに利用される“力（force）”は、染料を、適切なpHを有する他の一つのインクに接触させることである。

【0013】このような染料を含むインクの一つの実例は、7.5重量%の2-ピロリドン、0.1重量%の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、約2重量%のカルボキシル化ア

ゾ染料および残余の水の配合を有する。

【0014】このインク中の染料は、pHが約6.5～7.0に低下するときに、溶液から析出することが知られている。比較的低いpH、すなわち約4.0のpHを有する他の一つのインクのドットが、最初のインクのドットに隣接して付与されると、最初のインクの染料が溶液から沈澱する（析出する）。この点での確信は、このことが染料の移動速度を低下させ、したがって二つのインクの間のブリードの軽減を助長するということである。

【0015】このような効果は、耐水堅牢性の改善をもたらす紙表面でのpH変化と混同されてはならない。まず、耐水堅牢性の問題は、インクの印刷ラインに水滴が付着したときにインクが汚れに抵抗する能力を含むが、耐ブリード性は、2色のインクが相次いで印刷されるときに、一つの色が他の一つの色と混合することにインクが抵抗する能力である。一方の問題が解決されても、他方の問題も解決されるとは限らない。

【0016】他の系における耐水堅牢性の解決は、単一のインクの使用を含んでいた。このことは、望ましい効果をもたらすために、すなわちブリードを軽減するため、第2のインクを使用する本発明とは対照的である。

【0017】この他にも、本発明は、実質的には境界効果を含んでいる、すなわち問題の二つのインクの苛酷なpH条件が二つのインクの境界における望ましい効果をもたらす。このことは、おそらく耐水堅牢性が実現される他のインク、すなわち黒色インクの完全なドットが、紙に付与されて、僅かにpHを低下させて不溶性（その結果としての耐水堅牢性）をもたらす様式（モード）と対照的である（例えば、米国特許第4,963,189号参照）。

【0018】そして、例えば、pH4の第2のインクを使用すると、紙によって生ずるpHの変化よりも、pH感応性染料の溶解性に大きな影響を有することを述べなければならない。紙によって生ずるインクのpHの変化は、pH4に緩衝された流体との接触と対比して小さい。

【0019】このように、紙自体のpHが耐水堅牢性の改善に寄与すると思われるのに対して、本発明においては、第1のインク中の染料を不溶化させるのに十分に低いpHを有する第2のインクが望ましい効果、すなわちブリードの軽減をもたらすために使用される。

【0020】本発明の方法は、一つの色インクから他の一つの色インク中へのブリードを減少させるために、加熱器または加熱板の必要性をなくす。

【0021】示された特定の実例は、第1のインクよりも低いpHを有するインクの使用に関するが、最初のインクよりも高いpHを有するインクを使用することもできる。この場合には、pH感応性インクは、pHが増大すると析出するという特性を持っている。

【0022】ブリードに対する効果は、約1～3のpHの差異において認められる。pHの差異がさらに約4～5まで増大すると、それ以上の完全に近いブリードの抑制が行われる結果になる。しかしながら、これらの数値は、ここに開示されたもの以上のpH感応性を有する染料の使用を妨げるものではなく、もっと高いpH感応性を有するときには、4よりもかなり小さいpHの差異でも完全に近いブリードの抑制が得られる可能性がある。

【0023】その他に、pH感応性の染料を含むインクが緩衝剤を含む場合には、その緩衝能力は、低pHインクの効果を打消す程に高くてはいけない。実際には、図5の(A)、(B)～図6の(C)、(D)に示されるように、pH感応性染料を含むインクが、緩衝剤、例えばトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンまたはリン酸塩またはホウ酸塩を含むと、ブリード効果が作用する。

【0024】

【実施例】

実施例1

イエローインクを混合したブラックインクよりなる縦バーを印刷した。ブラックインクは、0.2重量%のBORAX緩衝剤、7.5重量%の2-ピロリドン、0.1重量%の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、約2重量%のカルボキシル化アゾ染料および残余の水よりなり、このブラックインクのpHは9.0であった。イエローインクは、5.5重量%のジエチレングリコール（DEG）、約2重量%のDirect Yellow 86染料および残余の水よりなり、このイエローインクのpHは7.9であった。

【0025】印刷は、通常のデスクジェットプリンタ（デスクジェットは、ヒューレットパッカード社の商標）を利用して行われた。このプリンタは、1ペンプリンタなので、二つのインクを入れたペンは、印刷中の適切な時間に、迅速に、交換された。交換は、色の変化に約3秒間かかった。図1に見られるように、ブラックインクのイエローインク中への広範囲なブリードが起こった。図1は、得られた実際の結果を描いた一本の線である。

【0026】実施例2

この実施例においては、実施例1のイエローインクを、塩酸によってpH4.6に調節し、くえん酸によって緩衝した。その他の点では、両方のインクは、実施例1のものと同等であった。

【0027】実施例1のようにして印刷したときに、図2に見られるように、ブラックインクのイエローインク中へのブリードは実質的に起こらなかった。

【0028】実施例3

この実施例においては、デスクジェットプリンタを、2本のペンを備えることができるように改良して使用した。これらのペンのうち的一方は3チャンバーペンであ

り、他方は単チャンパーペンであった。両方のペンを3チャンパーペンによって、または両方を単チャンパーペンによって占めることもできる。ただし、この実施例については、2個のペンに上記の各種のペンを使用した。

【0029】さらに、3チャンパーペンに、色または配合が異なるインクを、任意に組合わせて充填することもできる。また、少なくとも一つのチャンパーに、着色剤を含まない流体を充填することもできる。すなわち、望ましい効果をもたらすのに適切なpHを有する溶液であればよい“フィクサー (fixer)”を、チャンパーに充填することもできる。

【0030】この実施例においては、3チャンパーペンのどのチャンパーにも、同じインクが充填された。ただし、3チャンパーペン中のインクは、すべて同じ色、すなわちイエローであった。単チャンパーペンに、第2の色のインク、すなわちブラックインク〔図3の(A)、(B)～図4の(C)、(D)、および図5の(A)、(B)～図6の(C)、(D)〕、シアンインク〔図7の(A)、(B)～図8の(C)、(D)〕、またはマゼンタインク〔図9の(A)、(B)～図10の(C)、(D)〕が充填された。

【0031】図3～図10を参照すると、イエローインクは白色領域で示し、第2の色のインクは黒色領域で示している。印刷サンプルの第1カラム(図面に対して左側のカラム)には、第2の色のインクの2本のバーの間に、イエローインクの1本のバーが印刷されている。第2カラム(図面に対して右側のカラム)は、3チャンパーペンに収容されている2倍の密度のイエローインクを示している。第2カラムの第2の色のインクのバーは、第1カラムのものと同等である。したがって、第2の色のインクとイエローインクとの間のブリードは、第2カラムにおいては、第1カラムと対比して、悪い結果になると予想される。

【0032】図3～図10の列(図面に対して上下方向の列)は、色バー(前述のブラック、シアンまたはマゼンタ)とイエローバーとの様々の量の重なり合いを示している。例えば“-2”という印のある列では、色バーとイエローバーとの間に、2列の空白ドットがある。

“0”という印のある列では、色バーとイエローバーとの間には、空白ドットの列はない。すなわち、色バーとイエローバーが直接に互いに隣接して印刷される。そして、“+2”という印のある列においては、色バーとイエローバーは実際に2列のドットだけ重なり合う。色の間のブリードは、示されたカラムの内で、最上列から最下列に向かって次第に悪くなると期待される。

【0033】図3～図10におけるイエローインクは、すべて、ジエチレングリコールが5.5重量%、Acid Yellow 23染料が2～4重量%、水が残余の組成を有するものである。

【0034】これらのインクにおいて、図3～図10の

(A)は緩衝剤を含まない上述の組成のもの、(B)はpH5.6に調節し酢酸塩で緩衝した上述の組成のもの、(C)はpH4.6に調節し酢酸塩で緩衝した上述の組成のもの、(D)はpH3.6に調節し酢酸塩で緩衝した上述の組成のものを、それぞれ使用した場合である。

【0035】図3の(A)、(B)および図4の(C)、(D)におけるブラックインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、カルボキシル化アゾ染料が2.2重量%、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が0.1重量%、水が残余の組成を有するものである。

【0036】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ を使用して8.3に調節したが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ による僅かな緩衝能力しか有しなかった。

【0037】図5の(A)、(B)および図6の(C)、(D)におけるブラックインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、カルボキシル化アゾ染料が2.2重量%、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン緩衝剤が0.2重量%、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム( $\text{Na-EDTA}$ )が0.1重量%、微生物毒(biocide)PROXEL GXLが0.3重量%、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が0.1重量%、水が残余の組成を有していた。

【0038】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ を使用して8.5に調節し、トリス緩衝剤によって付与された緩衝能力も有していた。

【0039】図7の(A)、(B)および図8の(C)、(D)におけるシアンインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、実験的なカルボキシル化シアン染料が3重量%、水が残余の組成を有していた。

【0040】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ によって9.3に調節した。なお、上記の実験的な染料は、銅フタロシアニン染料に属するものである。

【0041】図9の(A)、(B)および図10の(C)、(D)におけるマゼンタインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、実験的なカルボキシル化マゼンタ染料が3重量%、水が残余の組成を有していた。

【0042】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ によって8.5に調節した。なお、上記の実験的な染料は、キサンテン染料に属するものである。

【0043】図3～図10は、pHが(A)から(B)、(C)、(D)と連続的に低下するにつれて、ブリードの抑制が改善されることを示している。これは、三つの異なるpH感応性染料、すなわちカルボキシル化アゾ染料、実験的な銅フタロシアニン染料および実験的なキサンテン染料について示している。

【0044】以上のブリードを軽減させる方法は、少なくとも2つの色を含むインクジェット印刷に利用できることが期待される。

【0045】以上は、インクジェットペンによって、印刷媒体に、少なくとも二つの異なる色を印刷する際のブリードを軽減する方法を開示している。様々な変形や変更態様が本発明の精神から外れることなく実施され得ること、そしてこのような変形および変更態様が特許請求の範囲に規定された本発明の範囲に入ると考えられることは、この技術分野の熟練者にとっては容易に理解されるであろう。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷による印刷物上で染料を不溶性にすることで、この結果としてカラーブリードを効果的に軽減することができる。

【0047】また、本発明によれば、従来の加熱板、その他の熱源および／または特殊な紙を使用することなく、低コストで、カラーブリードの低減した印刷物を提供することができる。

【0048】さらに、本発明に使用されるインク組成物は、比較的耐用寿命が長い上、この種のインクに要求される他の望ましい特性を保持することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ブラックインク（黒色領域）がイエローインク（白色領域）に広範囲でブリードが発生している様子の一例を示す図である。

【図2】ブラックインクが、特定の組成で調製したイエローインクに、ブリードが発生していない様子の一例を示す図である。

【図3】ブラックインクの2本のバーの間にイエローインクの1本のバーを印刷した際のブリードの状況を示す図であり、図面に対して左側の第1カラムのイエローの2倍の密度を持つイエローによる右側の第2カラムは、第1カラムより多くブリードが発生しており、図面に対し上下方向の列は、ブラックバーとイエローバーの重なり状態で、-2はブラックバーとイエローバーとの間に

2列の空白ドットがあり、0は空白ドットの列がなく、+2はブラックバーとイエローバーとが2列のドットだけ重なり合い、（A）は緩衝剤を含まないインクを、

（B）はpH5.6で酢酸塩を緩衝剤とするインクを、それぞれ使用した場合である。

【図4】図3と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図であり、（C）はpH4.6で酢酸塩を緩衝剤とするインクを、（D）はpH3.6で酢酸塩を緩衝剤とするインクを、それぞれ使用した場合である。

【図5】図3の（A）、（B）のブラックインクに使用している緩衝剤とは異なる緩衝剤を使用したブラックインクを使用した以外は、図3の（A）、（B）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図6】図4の（C）、（D）のブラックインクに使用している緩衝剤とは異なる緩衝剤を使用したブラックインクを使用した以外は、図4の（C）、（D）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

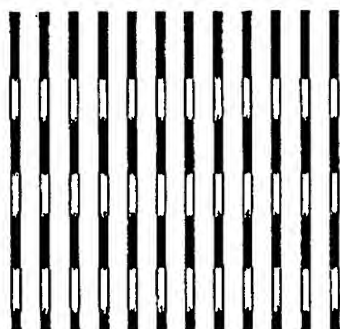
【図7】図3の（A）、（B）のブラックインクに代えてシアンインクを使用した以外は、図3の（A）、（B）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図8】図4の（C）、（D）のブラックインクに代えてシアンインクを使用した以外は、図4の（C）、（D）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

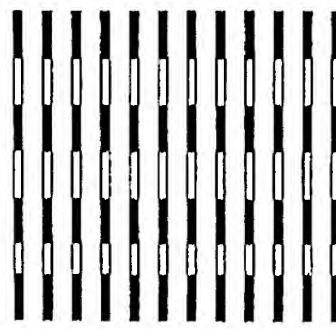
【図9】図3の（A）、（B）のブラックインクに代えてマゼンタインクを使用した以外は、図3の（A）、（B）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図10】図4の（C）、（D）のブラックインクに代えてマゼンタインクを使用した以外は、図4の（C）、（D）と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

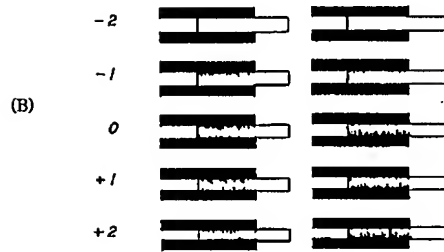
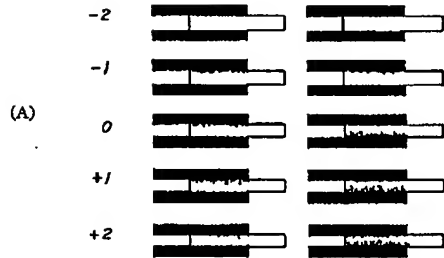
【図1】



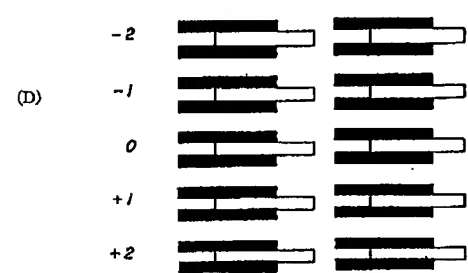
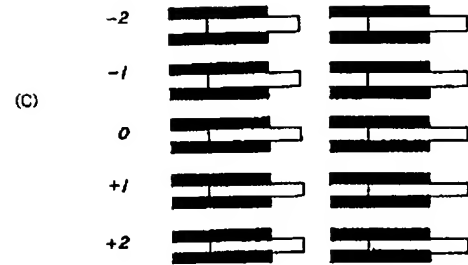
【図2】



【図3】



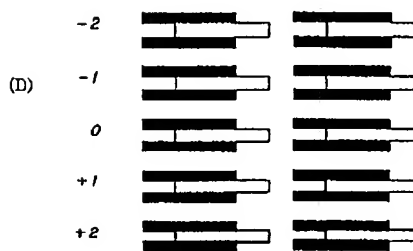
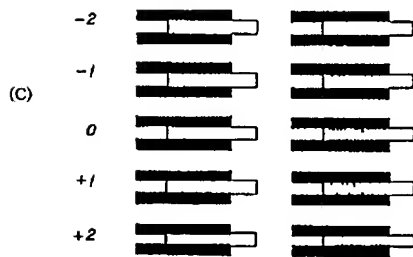
【図4】



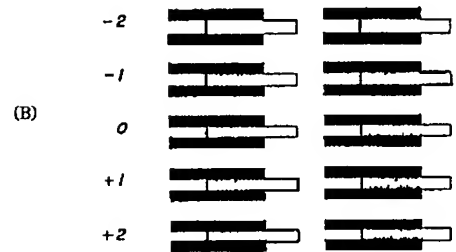
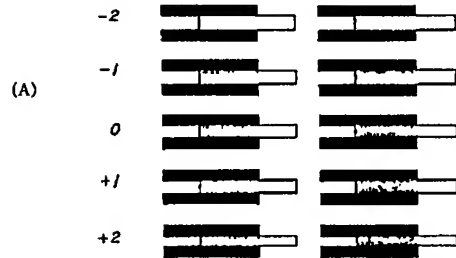
【図5】



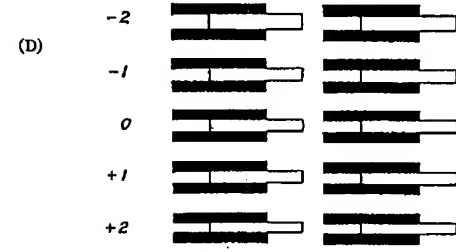
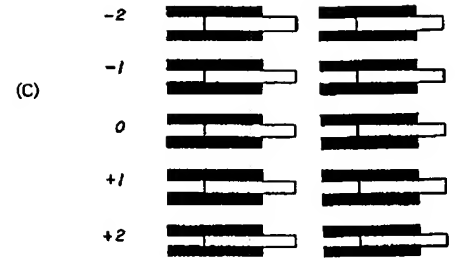
【図6】



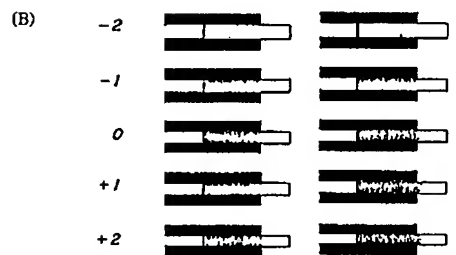
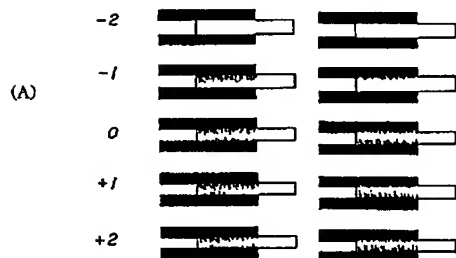
【図7】



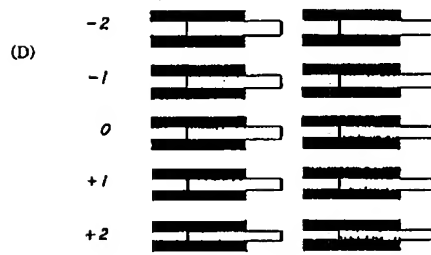
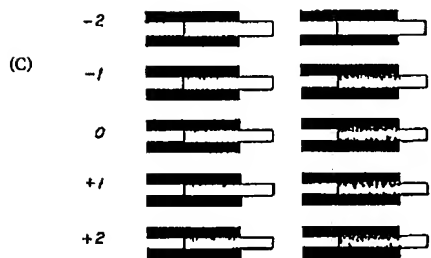
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 09 D 11/00

11/02

識別記号

P S Z

P T F

庁内整理番号

7415-4 J

7415-4 J

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第4区分  
 【発行日】平成13年4月24日(2001.4.24)

【公開番号】特開平5-208548  
 【公開日】平成5年8月20日(1993.8.20)  
 【年通号数】公開特許公報5-2086  
 【出願番号】特願平4-278032  
 【国際特許分類第7版】

B41M 5/00  
 B41J 2/21  
 2/01  
 C09D 11/00 PSZ  
 11/02 PTF

【F I】

B41J 3/04 101 A  
 B41M 5/00 A  
 C09D 11/00 PSZ  
 11/02 PTF  
 B41J 3/04 101 Z

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月17日(1999.9.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書  
 【発明の名称】ブリードの軽減方法  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェットペンから印刷媒体に少なくとも2つの異なる色を印刷する際に、pHに対して感応性である染料を含む第1のインクを印刷し、前記第1のインクの前記染料を前記印刷媒体上に析出させるのに適切なpHを有する第2のインクを印刷する、ブリードの軽減方法。

【請求項2】 前記第2のインクが前記第1のインクのpHよりも低いpHを有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記第1のインクが、溶解性がpHの低下とともに減少する、カルボキシ化アゾ染料、カルボキシ化銅フタロシニン染料およびカルボキシ化キサンテン染料からなる群より選ばれる染料を含有する請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 前記第1のインクが、7.5重量%の2-ピロリドン、0.1重量%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>、約2重量%の少なくとも1種のカルボキシ化アゾ染料、および残余の水からなり、約9.0のpHを有し、前記第2のインクが、5.5

重量%のジエチレングリコール(DEG)、約2重量%のDirect Yellow 86染料、および残余の水からなり、約4.6のpHを有する請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 前記第1のインクが(a)約7.5重量%の2-ピロリドン、約2.5重量%のカルボキシ化アゾブラック染料、約0.1重量%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>、および残余の水からなり、pHが約8.3に調整されているもの；(b)約7.5重量%の2-ピロリドン、約2.5重量%のカルボキシ化アゾブラック染料、約0.2重量%のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン緩衝剤、約0.1重量%のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)、約0.3重量%の殺生物剤、約0.1重量%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>、および残余の水からなり、pHが約8.5に調整されているもの；(c)約7.5重量%の2-ピロリドン、約3重量%のカルボキシ化銅フタロシニンシアン染料、および残余の水からなり、pHが約9.3に調整されているもの；および(d)約7.5重量%の2-ピロリドン、約3重量%のカルボキシ化キサンテンマゼンタ染料、および残余の水からなり、pHが約8.5に調整されているもの、からなる群より選ばれ、前記第2のインクが約5.5重量%のジエチレングリコール、約2～4重量%のAcidYellow 23染料および残余の水からなり、約3.6に調整されたpHを有する請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 前記第2のインクのpHが前記第1のインクのpHよりも高い請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット印



刷、特にサーマルインクジェット印刷におけるカラーブリード(color bleed)の軽減方法であって、これらの印刷で使用されるインク、詳しくはカラーブリードが実質的に軽減されるか解消されるカラーおよび黒色インク組成物を使用してカラーブリードを軽減する方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】サーマルインクジェットプリンタは、低コスト、高品質で、コンピュータとともに通常使用される他の種類のプリンタと対比して、比較的騒音のないオプションを提供する。このようなプリンタは、プレナム(plenum)から導入されるインクの出口を備えたチャンバー内に、抵抗抗体素子が設けられている。プレナムは、インクを貯蔵するためのインク溜めに連結されている。複数の抵抗抗体素子は、印刷ヘッドに、プリミティブ(primitive)と呼ばれる特定のパターン状に配列される。各抵抗抗体素子は、ノズルプレートのノズルと連結されており、ノズルからインクが印刷媒体に向かって噴射される。印刷ヘッドとインク溜めの全集合体は、インクジェットペンを有する。

【0003】操作の際には、各抵抗抗体素子は、導電トレースを介してマイクロプロセッサに接続され、マイクロプロセッサにおいて、電流を運ぶ信号が少なくとも一つの選択された素子を加熱する。加熱は、チャンバー内にインクの泡を発生させ、この泡がノズルから印刷媒体に向かって噴射される。このようにして、所定のプリミティブに、特定の順序で、複数の抵抗抗体素子を瞬間加熱すると、文字数字の活字を形成し、領域が充填され、印刷媒体に他の印刷能力を付与する。

【0004】インクジェット印刷用と記載されている多くのインクは、通常、非サーマルインクジェット印刷と関連づけられる。このような非サーマルインクジェット印刷の一つの実例は、圧電素子を使用して、インクの小滴を媒体に噴射する圧電式インクジェット印刷である。このような非熱用途に好適に使用されるインクは、インク組成物に対する加熱の影響のために、サーマルインクジェット印刷には使用できないことが少なくない。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】多くのサーマルインクジェットインクは、ボンド紙、コピー用紙、その他の媒体に、様々な色で印刷されると、ブリードを生ずる可能性がある。ここで使用されている“ブリード”という用語は、以下のように定義される。すなわち、二つの異なる色のインクが隣接して印刷されるとき、二つの色の間の境界が鮮明で、一つの色が他の色の中に侵入しないことが望ましい。一つの色が他の色の中に侵入すると、二つの色の間の境界がぎざぎざになり、このことがブリードである。

【0006】これは、紙の繊維に伴う単色インクの背景において“ブリード”を定義することが多い従来技術

における用語とは対照区別される。

【0007】ブリードに対する従来の解決策は、主に、加熱板、その他の熱源および/または特殊な紙を使用するというものであった。加熱板は、プリンタのコストを増大させる。特殊紙は、ユーザーに、“普通紙”よりもコストの高い単一の紙を使用するように制約する。

【0008】インクジェット印刷、特にサーマルインクジェット印刷に使用するためのインク組成物には、普通紙に印刷されたときにここで定義するブリードを示さず、しかも比較的耐用寿命が長く、この種のインクの他の望ましい特性を保持する必要性が依然として残されている。

【0009】本発明は、上記の必要性を備えたインク組成物を使用して、インクジェット印刷、特にサーマルインクジェット印刷におけるカラーブリードを軽減する方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、特定の明確に規定されたpH条件の下で不溶性となるある種類の染料が使用される。印刷物上で染料を不溶性にすることによって、染料の移動が抑制されて異なる色の間のブリードの軽減が助長される。染料を不溶性にすることは、溶液の外に出す、あるいは析出させるようにすることによって実現され、この析出は、この染料を適切なpHを有するもう一つの染料に接触させることによって行われる。

【0011】ある種の染料が、特定の明確に規定されたpH条件の下で不溶性になることは知られている。このような染料の実例は、アゾ染料、キサンテン染料、銅フタロシアニン染料などのカルボキシル化染料である。pHによって異なる溶解度を示す他の染料も、本発明の実施において有用である。

【0012】どのような特定の理論にも同意することなく、出願人は、染料を印刷物上で不溶化することにより、染料の移動は抑制され、このことによって異なる色の間のブリードの軽減が助長されるものと考え、溶液から染料を外へ出す、即ち析出させるのに利用される“力(force)”は、染料を、適切なpHを有する他の一つのインクに接触させることである。

【0013】このような染料を含むインクの一つの実例は、7.5重量%の2-ピロリドン、0.1重量%の $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$ 、約2重量%のカルボキシル化アゾ染料および残余の水の配合を有する。

【0014】このインク中の染料は、pHが約6.5~7.0に低下するときに、溶液から析出することが知られている。比較的低いpH、すなわち約4.0のpHを有する他の一つのインクのドットが、最初のインクのドットに隣接して付与されると、最初のインクの染料が溶液から出てくる(析出する)。この点での確信は、このことが染料の移動速度を低下させ、したがって二つのインクの間のブ

リードの軽減を助長するということである。

【0015】このような効果は、耐水堅牢性の改善をもたらす紙表面でのpH変化と混同されてはならない。まず、耐水堅牢性の問題は、インクの印刷ラインを横切って水滴が付着したときにインクが汚れに抵抗する能力を含むが、耐ブリード性は、2色のインクが相次いで印刷されるときに、一つの色が他の一つの色と混合することにインクが抵抗する能力である。一方の問題が解決されても、他方の問題も解決されるとは限らない。

【0016】他の系における耐水堅牢性の解決は、単一のインクの使用するものであった。このことは、望ましい効果をもたらすために、すなわちブリードを軽減するために、第2のインクを使用する本発明とは対照的である。

【0017】この他にも、本発明は、実質的には境界効果を含んでいる、すなわち問題の二つのインクの苛酷なpH条件が二つのインクの境界における望ましい効果をもたらす。このことは、おそらく耐水堅牢性が実現される他のインク、すなわち黒色インクの完全なドットが、紙に付与されて、僅かにpHを低下させて不溶解性（その結果としての耐水堅牢性）をもたらす様式（モード）と対照的である（例えば、米国特許第4,963,189号参照）。

【0018】そして、例えば、pH4の第2のインクを使用すると、紙によって生ずるpHの変化よりも、pH感応性染料の溶解性に大きな影響を有することを述べなければならない。紙によって生ずるインクのpHの変化は、pH4に緩衝された流体との接触と対比して小さい。

【0019】このように、紙自体のpHが耐水堅牢性の改善に寄与すると思われるのに対して、本発明においては、第1のインク中の染料を不溶化させるのに十分に低いpHを有する第2のインクが望ましい効果、すなわちブリードの軽減をもたらすために使用される。

【0020】本発明の方法は、一つの色インクから他の一つの色インク中へのブリードを減少させるための、加熱器または加熱板の必要性をなくす。

【0021】示された特定の実例は、第1のインクよりも低いpHを有するインクの使用に関するが、最初のインクよりも高いpHを有するインクを使用することもできる。この場合には、pH感応性インクは、pHが増大すると析出するという特性を持っている。

【0022】ブリードに対する効果は、約1～3のpHの差異において認められる。pHの差異がさらに約4～5まで増大すると、それ以上の完全に近いブリードの抑制が結果として起こる。しかしながら、これらの数値は、ここに開示されたもの以上のpH感応性を有する染料の使用を妨げるものではなく、もっと高いpH感応性を有するときには、4よりもかなり小さいpHの差異でも完全に近いブリードの抑制が得られる可能性がある。

【0023】その他に、pH感応性の染料を含むインクが緩衝剤を含む場合には、その緩衝能力は、低pHインクの

効果を打消す程に高くてはいけない。実際には、図5の(A)、(B)～図6の(C)、(D)に示されるように、pH感応性染料を含むインクが、緩衝剤、例えばトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンまたはリン酸塩緩衝剤またはホウ酸塩緩衝剤を含むと、ブリード効果が作用し得る。

【0024】

【実施例】実施例1

イエローインクを混合したブラックインクよりなる縦バーを印刷した。ブラックインクは、0.2重量%のBORAX緩衝剤、7.5重量%の2-ピロリドン、0.1重量%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>、約2重量%のカルボキシル化アゾ染料および残余の水よりなっており、このブラックインクのpHは9.0であった。イエローインクは、5.5重量%のジエチレングリコール(DEG)、約2重量%のDirect Yellow 86染料および残余の水よりなり、このイエローインクのpHは7.9であった。

【0025】印刷は、通常のデスクジェット(DeskJet)プリンタ（“DeskJet”は、ヒューレットパッカード社の商標）を利用して行われた。このプリンタは、1ペンプリンタなので、二つのインクを入れたペンは、印刷中の適切な時間に、迅速に、交換された。交換は、色の変化に約3秒間かかった。図1に見られるように、ブラックインクのイエローインク中への広範囲なブリードが起こった。図1は、得られた実際の結果を描いた一本の線である。

【0026】実施例2

この実施例においては、実施例1のイエローインクを、HClによってpH4.6に調節し、クエン酸によって緩衝した。その他の点では、両方のインクは、実施例1のものと同等であった。

【0027】実施例1のようにして印刷したときに、図2に見られるように、ブラックインクのイエローインク中へのブリードは実質的に起こらなかった。

【0028】実施例3

この実施例においては、DeskJetプリンタを、2本のペンを備えることができるように改良して使用した。これらのペンのうち的一方は3チャンバーペンであり、他方は単チャンバーペンであった。両方のペンを3チャンバーペンによって、または両方を単チャンバーペンによって占めることもできる。ただし、この実施例については、2個のペンに上記の各種のペンを使用した。

【0029】さらに、3チャンバーペンに、色または配合が異なるインクを、任意に組合わせて充填することもできる。また、少なくとも一つのチャンバーに、着色剤を含まない流体を充填することもできる。すなわち、望ましい効果をもたらすのに適切なpHを有する溶液であればよい“フィクサー(fixer)”を、チャンバーに充填することもできる。

【0030】この実施例においては、3チャンバーペンのどのチャンバーにも、同じインクが充填された。ただ

し、3チャンバーペン中のインクは、すべて同じ色、すなわちイエローであった。単チャンバーペンに、第2の色のインク、すなわちブラックインク〔図3の(A)、(B)～図4の(C)、(D)、および図5の(A)、(B)～図6の(C)、(D)〕、シアンインク〔図7の(A)、(B)～図8の(C)、(D)〕、またはマゼンタインク〔図9の(A)、(B)～図10の(C)、(D)〕が充填された。

【0031】図3～図10を参照すると、イエローインクは白色領域で示し、第2の色のインクは黒色領域で示している。印刷サンプルの第1カラム（図面に対して左側のカラム）には、第2の色のインクの2本のバーの間に、イエローインクの1本のバーが印刷されている。第2カラム（図面に対して右側のカラム）は、3チャンバーペンに収容されている2倍の密度のイエローインクを示している。第2カラムの第2の色のインクのバーは、第1カラムのものと同等である。したがって、第2の色のインクとイエローインクとの間のブリードは、第2カラムにおいては、第1カラムと対比して、悪い結果になると予想されたであろう。

【0032】図3～図10の列（図面に対して上下方向の列）は、色バー（前述のブラック、シアンまたはマゼンタ）とイエローバーとの様々の量の重なり合いを示している。例えば“－2”という印のある列では、色バーとイエローバーとの間に、2列の空白ドットがある。

“0”という印のある列では、色バーとイエローバーとの間には、空白ドットの列はない。すなわち、色バーとイエローバーが直接に互いに隣接して印刷される。そして、“+2”という印のある列においては、色バーとイエローバーは実際に2列のドットだけ重なり合う。色の間のブリードは、示されたカラムの内で、最上列から最下列に向かって次第に悪くなると予想されたであろう。

【0033】図3～図10におけるイエローインクは、すべて、ジエチレングリコールが5.5重量%、Acid Yellow 23染料が2～4重量%、残余の水の組成を有するものである。

【0034】これらのインクにおいて、図3～図10の(A)は緩衝剤を含まない上述の組成のもの、(B)はpH5.6に調節し酢酸塩緩衝剤で緩衝した上述の組成のもの、(C)はpH4.6に調節し酢酸塩緩衝剤で緩衝した上述の組成のもの、(D)はpH3.6に調節し酢酸塩緩衝剤で緩衝した上述の組成のものを、それぞれ使用した場合である。

【0035】図3の(A)、(B)および図4の(C)、(D)におけるブラックインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、カルボキシル化アゾ染料が2.2重量%、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が1.1重量%、水が残余の組成を有するものである。

【0036】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ を使用して8.3に調節したが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ による僅かな緩衝能力しか有さなかった。

【0037】図5の(A)、(B)および図6の(C)、(D)におけるブラックインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5

重量%、カルボキシル化アゾ染料が2.2重量%、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン緩衝剤が0.2重量%、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム( $\text{Na-EDTA}$ )が0.1重量%、殺生物剤(biocide)PROXEL GXLが0.3重量%、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が0.1重量%、残余の水の組成を有していた。

【0038】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ を使用して8.5に調節し、トリス緩衝剤によって追加された緩衝能力も有していた。

【0039】図7の(A)、(B)および図8の(C)、(D)におけるシアンインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、実験的なカルボキシル化シアン染料が3重量%、残余の水の組成を有していた。

【0040】これらのインクは、pHは $\text{HN}_4\text{OH}$ によって9.3に調節した。なお、上記の実験的な染料は、銅フタロシアニン染料に属するものである。

【0041】図9の(A)、(B)および図10の(C)、(D)におけるマゼンタインクは、すべて、2-ピロリドンが7.5重量%、実験的なカルボキシル化マゼンタ染料が3重量%、残余の水の組成を有していた。

【0042】これらのインクは、pHは $\text{NH}_4\text{OH}$ によって8.5に調節した。なお、上記の実験的な染料は、キサンテン染料に属するものである。

【0043】図3～図10は、pHが(A)から(B)、(C)、(D)と連続的に低下するにつれて、ブリードの抑制が改善されることを示している。これは、三つの異なるpH感応性染料、すなわちカルボキシル化アゾ染料、実験的な銅フタロシアニン染料および実験的なキサンテン染料について示している。

【0044】以上のブリードを軽減させる方法は、少なくとも2つの色を含むインクジェット印刷用途に利用できることが期待される。

【0045】以上のように、インクジェットペンから、印刷媒体に、少なくとも二つの異なる色を印刷する際のブリードを軽減する方法を開示してきた。様々な変更や修正が本発明の精神から外れることなく実施され得ること、そしてこのような変更および修正が特許請求の範囲に規定された本発明の範囲に入ると考えられることは、この技術分野の熟練者にとっては容易に理解されるであろう。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、インクジェット印刷、特にサーマルインクジェット印刷による印刷物上で染料を不溶性にすることで、この結果としてカラーブリードを効果的に軽減することができる。

【0047】また、本発明によれば、従来の加熱板、その他の熱源および／または特殊な紙を使用することなく、低コストで、カラーブリードの低減した印刷物を提供することができる。

【0048】さらに、本発明に使用されるインク組成物

は、比較的耐用寿命が長い上、この種のインクに要求される他の望ましい特性を保持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ブラックインク（黒色領域）がイエローインク（白色領域）に広範囲でブリードが発生している様子の一例を示す図である。

【図2】ブラックインクが、特定の組成で調製したイエローインクに、ブリードが発生していない様子の一例を示す図である。

【図3】ブラックインクの2本のバーの間にイエローインクの1本のバーを印刷した際のブリードの状況を示す図であり、図面に対して左側の第1カラムのイエローの2倍の密度を持つイエローによる右側の第2カラムは、第1カラムより多くブリードが発生しており、図面に対し上下方向の列は、ブラックバーとイエローバーの重なり状態で、-2はブラックバーとイエローバーとの間に2列の空白ドットがあり、0は空白ドットの列がなく、+2はブラックバーとイエローバーとが2列のドットだけ重なり合い、(A)は緩衝剤を含まないインクを、(B)はpH5.6で酢酸塩を緩衝剤とするインクを、それぞれ使用した場合である。

【図4】図3と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図であり、(C)はpH4.6で酢酸塩を緩衝剤とするイ

ンクを、(D)はpH3.6で酢酸塩を緩衝剤とするインクを、それぞれ使用した場合である。

【図5】図3の(A)、(B)のブラックインクに使用している緩衝剤とは異なる緩衝剤を使用したブラックインクを使用した以外は、図3の(A)、(B)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図6】図4の(C)、(D)のブラックインクに使用している緩衝剤とは異なる緩衝剤を使用したブラックインクを使用した以外は、図4の(C)、(D)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図7】図3の(A)、(B)のブラックインクに代えてシアニンインクを使用した以外は、図3の(A)、(B)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図8】図4の(C)、(D)のブラックインクに代えてシアニンインクを使用した以外は、図4の(C)、(D)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図9】図3の(A)、(B)のブラックインクに代えてマゼンタインクを使用した以外は、図3の(A)、(B)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。

【図10】図4の(C)、(D)のブラックインクに代えてマゼンタインクを使用した以外は、図4の(C)、(D)と同様にして印刷したもののブリード状況を示す図である。